第30卷 第9期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 9
2016年9月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2016

液相烧结工艺制备高钒钢*

李志华 肖平安 张 霞 卢瑞青 刘海彬 顾景洪

(湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘 要 采用气雾化粉末+压制+超固相液相烧结(SLPS)工艺制备钒含量(质量分数)约为10%的高钒钢, 研究了烧结工艺对致密化行为、显微组织演变、相构成与分布和力学性能的影响规律。结果表明, 烧结温度的影响最全面, 保温时间主要影响碳化物的析出量。烧结高钒钢的基体为针状M和少量残余γ, 在基体中有VC、复合型碳化钼和碳化铬等碳化物, VC大多呈球形, 分布在晶界和晶粒内部。随着烧结温度的提高和保温时间的延长, 晶粒和碳化物逐渐粗化, 各类碳化物的析出越来越充分, 而复合型碳化物的析出对高钒钢的强度和冲击韧性有不利影响。烧结高钒钢具有优秀的综合力学性能: 硬度HRC 65-68, 冲击韧性高于6 J/cm², 抗弯强度高于1800 MPa。

关键词 金属材料, 高钒钢, 超固相液相烧结, 力学性能, 碳化物

分类号 TG142 文章编号 1005-3093(2016)09-0662-07

Fabrication of a High Vanadium High Speed Steel by Liquid Phase Sintering

LI Zhihua XIAO Ping'an** ZHANG Xia LU Ruiqing LIU Haibin GU Jinghong

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51574119.

Manuscript received December 15, 2015, in revised form May 2, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 18900734730, E-mail:changcluj@163.com

ABSTRACT High speed steels with high V content (HVHSS, 10 mass % of V) were fabricated by a process of pressing plus super solid-liquid phase sintering (SLPS) with atomized alloy powder as raw material. The effect of sintering parameters such as sintering temperature and holding time on densification, microstructure evolution as well as mechanical properties were systematically investigated, and the composition, morphology and distribution of the phases existed in the alloy were carefully analyzed. The results show that sintering temperature is the most important parameter affecting the performance of the sintered alloys, however holding time shows the main effect on the precipitation and evolution of carbides. The matrix of the as prepared HVHSS consists of acicular martensite and retained austensite, and there are three types of carbides, i.e. VC, complex molybdenum carbide and complex chromium carbide. Small spherical VC particles mainly distribute in the grains and along their boundaries. As sintering temperature and holding time increased, not only grains and carbides gradually coarsened but also more and more carbides precipitated. However, the precipitation of complex carbides deteriorates the alloy's strength and toughness due to their poor morphology which cause serious stress concentration or forming carbide network along grain boundaries. The HVHSS possess high performance, such as hardness HRC 65-68, impact toughness and bending strength over 6 J/cm² and 1800 MPa respectively.

KEY WORDS metallic materials, HVHSS, SLPS, mechanical properties, carbide

高钒高速钢具有很高的硬度、韧性和优良的耐磨性, 广泛应用在冷作模具、高速钢复合轧辊、矿山机械等领域。碳化物的尺寸和形态, 是影响高钒高速钢性能的主要因素[1-4]。国外多家钢铁企业已应用高速钢复合轧辊, 取得了一定的成果[5-8]。用粉末冶金工艺制备的高钒高速钢CPM10V(含9.75%V)显微组织均匀、碳化物细小, 大大提高了耐磨性和韧性[9]。本文采用氮气雾化高钒高速钢粉末为原料, 用液相烧结(SLPS)制备高钒钢, 研究粉末冶金高钒钢压坯的致密化行为和显微组织演变规律, 以及制备工艺-显微组织-力学性能之间的关系。

1 实验方法

实验用高钒钢粉末通过氮气雾化制备, 其碳当

* 国家自然科学基金资助项目51574119。
2015年12月15日收到初稿; 2016年5月2日收到修改稿。
本文联系人: 肖平安, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.729

量约为2.5%(质量百分比, 下同), V含量约为10%, 原料粉末形貌呈比较规则的球形(图1); 用BT-9300H型激光粒度分析仪检测原料粉末的粒度, D50约为70 μm。

在WE-10A型液压机上将原料粉末压制成形, 为了得到良好的压制性能, 使用丁苯橡胶(添加量为1.5%)作为成形剂, 压制压力300 MPa。

用GSL1600X型真空管式炉烧结压坯, 真空度为5-50 Pa, 采用超固相线液相烧结技术以得到高密度制品。用Sta449C型同步差热分析仪进行原料粉末的热分析, 得出其液固二相区温度范围为1190-1300℃。分别改变烧结温度和烧结时间, 以研究烧结制品的致密化和显微组织生长规律, 评价烧结高钒钢的力学性能, 建立烧结工艺−显微组织−力学性能关系, 以优化烧结工艺。

测试烧结样品的力学性能, 包括硬度、抗弯强度和冲击韧性。用线切割和表面磨削加工标准试样, 其尺寸为5 mm×5 mm×35 mm和5 mm×5 mm×50 mm。用Instron3369材料力学试验机和XJ-40A型冲击试验机测量抗弯强度和冲击韧性, 取3次测试结果的平均值; 使用硬度测量仪在断裂后的标准试样的侧面测量硬度, 取5个测量点硬度的平均值。

用FEIQUANTA200型环境扫描电镜观察粉末和烧结样品的形貌和显微组织, 用D8-advance型X射线衍射仪(XRD, Cu靶, λ=0.154 05 nm)分析烧结样品中的物相组成; 使用Leitz-MM6型光学显微镜(OM)观察样品的金相组织, 腐蚀剂为4%硝酸酒精溶液或氯化铁盐酸溶液; 应用阿基米德原理测定烧结样品的密度。

2 结果与讨论

2.1 烧结工艺对烧结致密化和硬度的影响

图2给出了烧结保温时间为2 h的烧结制品的密度和硬度与烧结温度的关系。如图2所示, 随着烧结温度的提高烧结密度和合金硬度先快速提高、然后增速趋缓和最后逐渐降低。当烧结温度较低时, 在高钒钢粉末压坯中未发生超固相线液相烧结或者形成的液相太少, 此时主要的致密化机制为固相烧结, 难以实现致密化。随着烧结温度的提高液相数量逐渐增加, 超固相线液相烧结机制起主导作用。在此过程中原料粉末颗粒的一次重排、亚晶粒的破裂和随后的二次重排, 在液相存在条件下发生马孪哥尼流动和Ostwald熟化, 使粉末颗粒密排和快速的物质迁移获得有效地进行, 从而使烧结体的密度快速提高[10]。由图2可以看出, 在1235-1270℃出现密度的稳定平台区, 说明高钒钢的烧结温度窗口比较宽。高钒钢是一种高碳含量铸铁。铸铁的液固两相区温度范围较宽, 其液态粘度低、流动性好, 液相烧结效率高, 从而使其烧结温度窗口比较宽。进一步提高烧结温度, 合金的晶粒和碳化物明显长大和粗化。在烧结过程中生成过多液相, 会使烧结制品变形, 还导致烧结制品中形成缩孔/缩松等缺陷, 从而使其密度降低[11]。

烧结样品的硬度与其致密度之间有一定的对应关系, 因此图2中的两条曲线有类似的变化规律。实验结果表明, 当烧结温度为1265℃时烧结密度和硬度分别达到峰值7.59 g/cm^{3}和HRC 68.2。

图3给出了烧结温度为1245℃时烧结制品的密度和硬度与烧结保温时间的关系。由图3可见, 为了制备出高密度的烧结高钒钢, 烧结保温时间不应低于1 h, 但是时间超过2 h后密度再次下降。随着保温时间的增加, 烧结高钒钢的硬度出现一个明显的峰值。随着保温时间的延长硬度提高, 保温2h出现峰值然后降低。这种变化规律, 可能与保温时间对碳化物析出量和碳化物分布均匀性的双重影响有

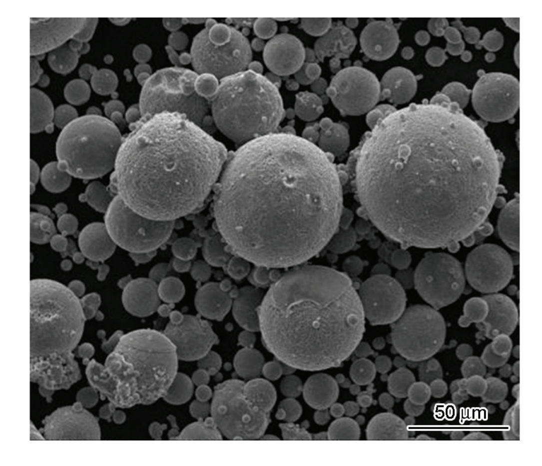


图1 N_2气雾化高钒钢粉末的形貌

Fig.1 Morphology of nitrogen atomized high vanadium cast iron powders

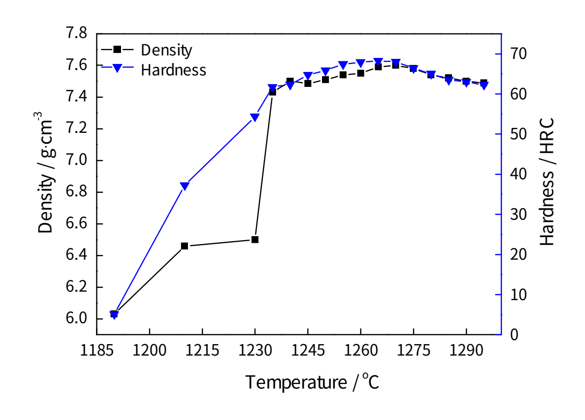


图2 烧结温度对高钒钢密度和硬度的影响(保温时间2 h)

Fig.2 Effect of sintering temperature on density and hardness (holding time 2 h)

关。一方面, 保温时间的延长有利于增大碳化物的析出量, 并改善碳化物在合金基体中的分布均匀性, 使硬度提高[12]; 另一方面, 保温超过一定时间后碳化物的析出量不再增加而Ostwald熟化成为合金显微组织演变的主流。这使得碳化物粗化长大, 分布的均匀性发生恶化, 使硬度下降[13]。

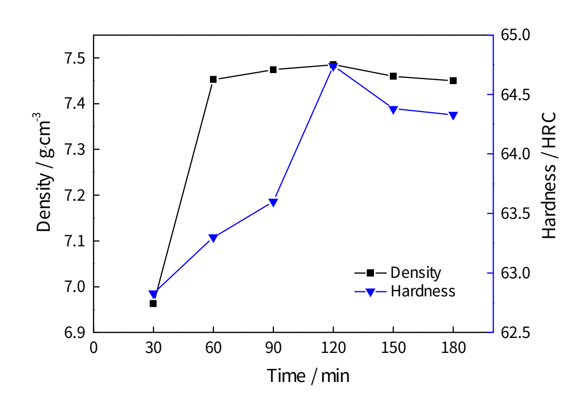


图3 保温时间对高钒钢密度和硬度的影响

Fig.3 Effect of holding time on density and hardness (final sintering temperature 1245℃)

由图3可以发现, 烧结保温时间对高钒钢中碳化物的析出量和分布均匀性有重要影响, 有一个最佳保温时间。可以推断, 最佳保温时间与烧结温度也有关, 随着烧结温度但是提高最佳保温时间缩短。

2.2 烧结工艺对显微组织的影响

图4给出了保温时间为2 h烧结温度不同的高钒钢的显微组织。图4中亮白色部分为碳化物, 灰色部分为合金基体。可以看出, 碳化物在晶粒内部和晶界上均有析出, 以后者为主, 且其尺寸明显大于晶内碳化物。烧结温度较低时碳化物细小且分布均匀, 主要呈颗粒状近球形。随着烧结温度的提高晶粒和碳化物均发生较严重的粗化长大, 其中沿晶界

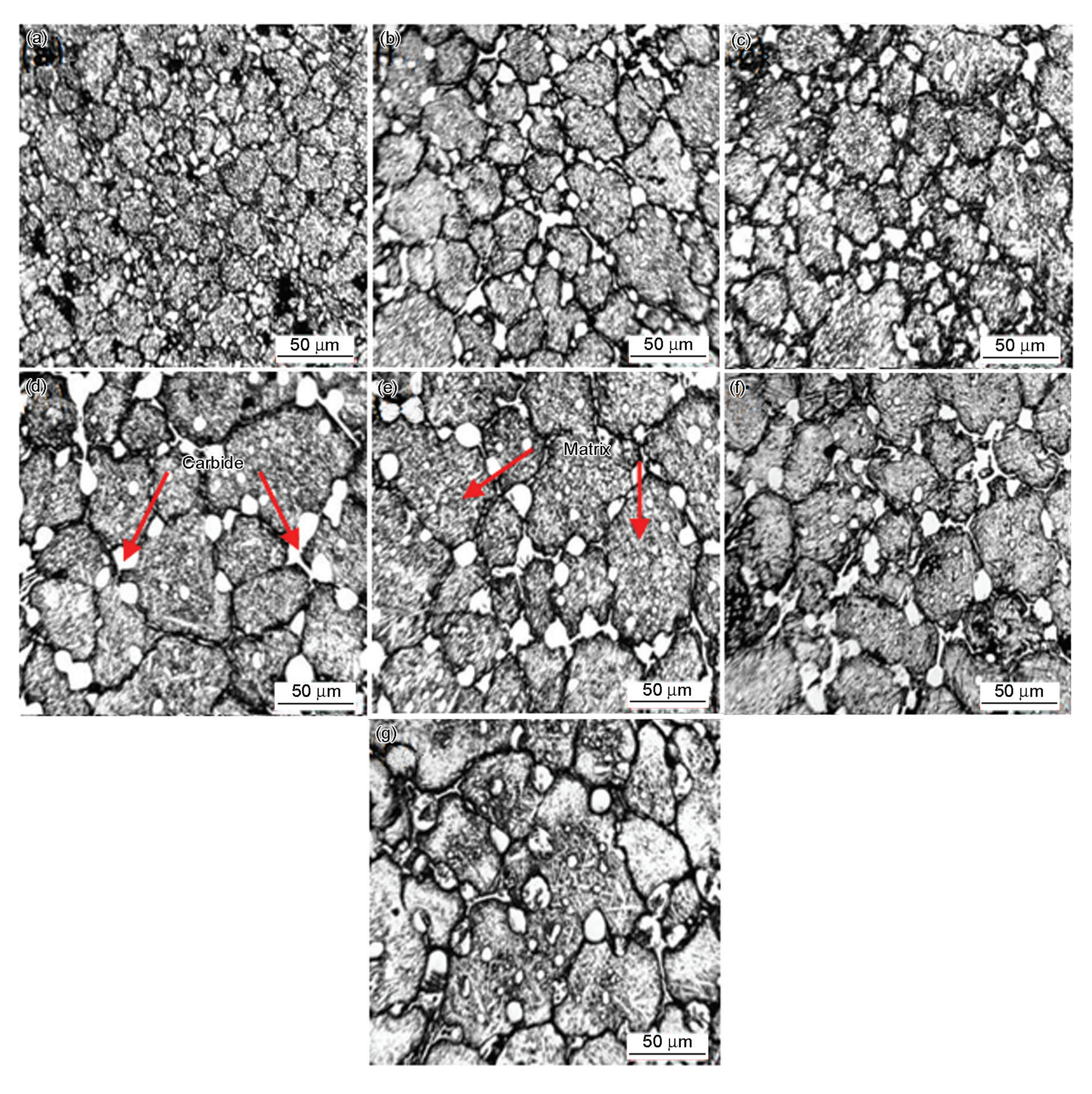


图4 烧结温度对高钒钢显微组织的影响

Fig.4 Effect of sintering temperature on microstructure (holding time 2 h) (a) 1235℃, (b) 1245℃, (c) 1255℃, (d) 1265℃, (e) 1275℃, (f) 1285℃, (g) 1295℃

分布的碳化物长大最为显著; 当烧结温度达到1255℃时在晶界上开始形成一些细小的杆状碳化物, 烧结温度超过1265℃后杆状碳化物形成断续网络。这对高钒钢的强度和韧性产生不利的影响。图5给出了与图4对应的烧结制品的XRD图谱。衍射峰图谱表明, 烧结高钒钢的基体除了有VC, 主要为马氏体和少量的奥氏体。图6给出了晶粒和碳化物尺寸与烧结温度的关系。图6验证了图4中晶粒和碳化物尺寸的演变规律。

在1245℃保温不同时间的样品的显微组织金相照片, 如图7所示。由图7可见, 保温时间增加到1.5 h之前晶粒和碳化物的粗化长大十分显著, 同时VC的析出量也不断增加。在此之后继续延长时间, 对晶粒度和碳化物尺寸的影响明显减弱。这与细小的VC颗粒主要析出在晶界, 其钉扎作用阻碍晶粒生长有关[14]。不过, 此时晶界上开始逐步形成少量断续相连的碳化物。当保温时间达到1.5-2 h后碳化物的析出量基本趋于恒定, 但是颗粒的Ostwald

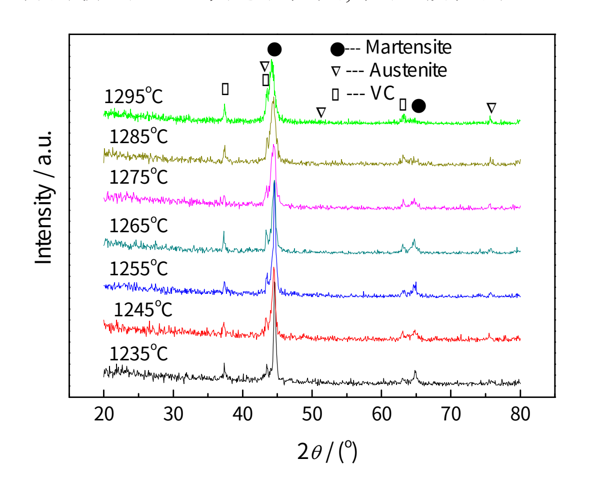


图5 不同烧结温度高钒钢样品的XRD图谱
Fig.5 XRD pattern of HVHSS with various sintering temperature

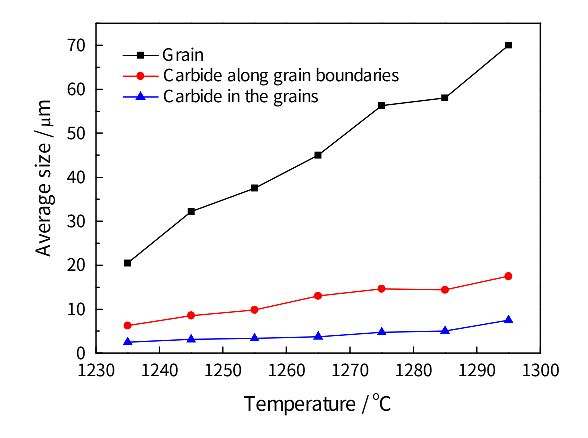


图6 烧结温度对晶粒和碳化物尺寸的影响
Fig.6 Effect of sintering temperature on grain size and carbide size

熟化现象仍然明显。

对比图4和5可以发现, 烧结温度对显微组织演变的影响明显强于保温时间。这再次印证了文献[15]的结论, 而后者主要对高钒钢中碳化物的充分析出有重要影响。图8给出了晶粒和碳化物尺寸与保温时间的关系, 验证了图7给出的规律。

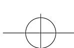
2.3 粉末冶金高钒钢显微组织的能谱分析

图9给出了显微组织的SEM背散射照片, 图中标明了能谱分析的选区位置, 各标注微区的成分能谱分析结果列于表1, A、B、C、D、E分别代表所选样品不同区域的测试点。B点的能谱分析结果表明, 基体中主要有Cu, 还固溶了少量的C、Cr、V和Mo。图9显示出高钒钢中的三类碳化物:颜色比较深、分别位于晶界与晶内的碳化物A和C、颜色较浅且沿晶界析出的碳化物D和呈细小杆状沿晶界断续分布的白亮碳化物E。深色碳化物A和C是在烧结初期分别在晶体内部和沿晶界析出的碳化物颗粒。表1给出的分析结果显示, A和C主要由C和V构成, 原子分数比值接近1:1, 所以是VC。这印证了, 在高钒钢中钒、钼、铬形成碳化物的能力依次降低, 钒的碳化物优先形成[16]。浅色碳化物D是在烧结中期以初始VC颗粒为基础继续长大形成的, 能谱分析结果显示其含有V、Mo、Cr和Fe, 且碳原子与金属合金元素原子总和的比值也接近1:1。由于含Fe很可能是附近基体带来的分析误差, 因此D应该是一种V、Mo和Cr的复合碳化物。在初始碳化物A和C析出之后合金中钒的浓度和活度降低, 而本文高钒钢的碳含量超过了钒全部转变成VC需要的碳量, 因此在烧结中期析出的碳化物应该是含V、Mo和Cr的多合金化MoC型复合碳化物。图9表明, MoC型复合碳化物主要沿晶界析出, 并以VC为基体生长长大, 明显改变了初始VC的球形颗粒形态, 加剧了对基体的割裂。这对合金的强度和韧性有不利的影响。

亮白色的碳化物E是烧结晚期沿晶界析出的细小断续杆状碳化物, 表1给出的分析结果显示其主要含Cr, 因此它们是铬的碳化物。与V和Mo相比, Cr与C的结合力最弱, 所以应该最后生成。显然, 碳化铬以短杆状沿晶界断续析出严重不利于高钒钢的强度和韧性; 为了克服其不利影响, 一方面通过优化烧结工艺防止其形成, 另一方面合理设计高钒钢的成分, 尽量减少铬碳化物的形成量。

2.4 烧结温度对力学性能的影响

图10给出了烧结保温时间均为2 h的高钒钢抗



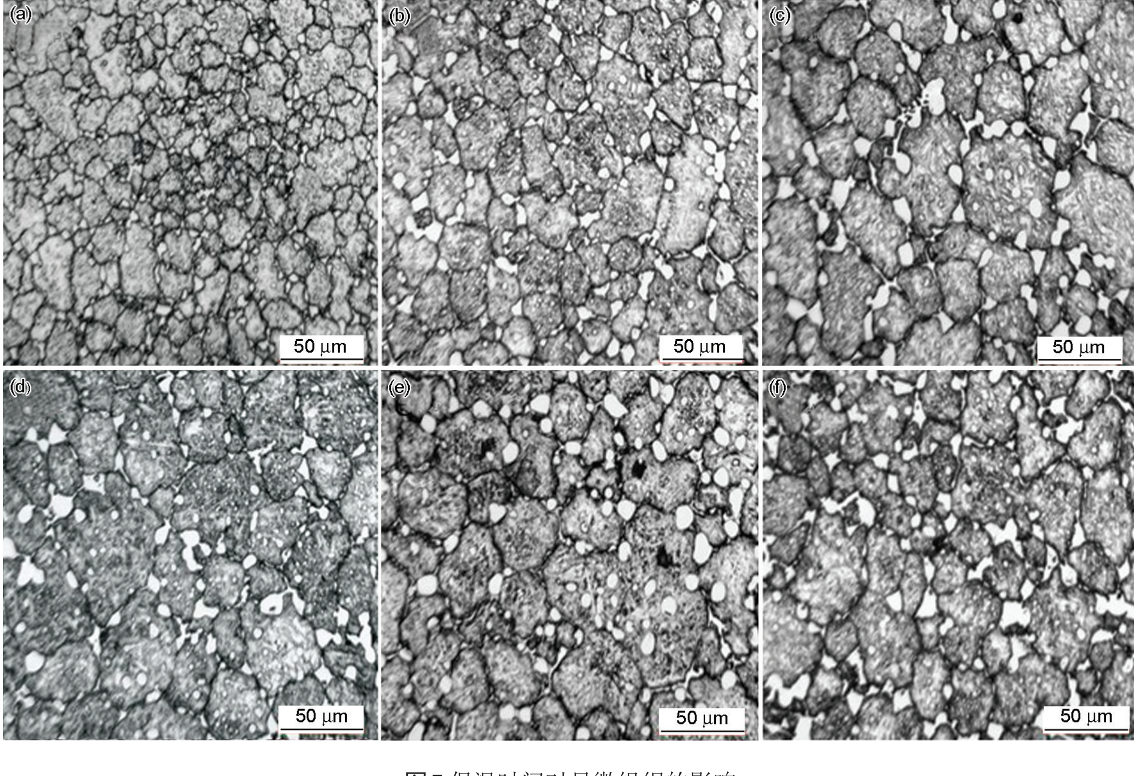


图7 保温时间对显微组织的影响

Fig.7 Effect of sintering holding time on microstructure (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min, (f) 180 min

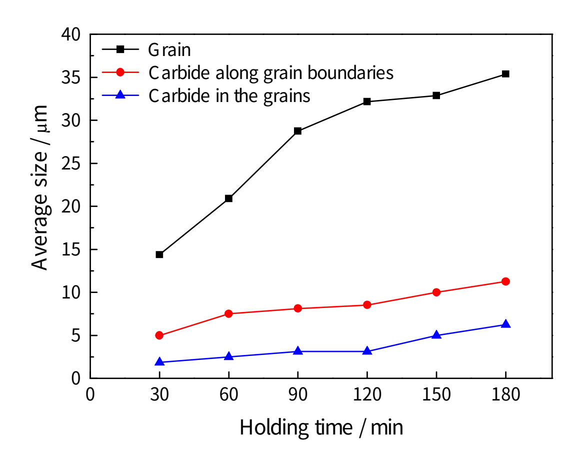


图8 保温时间对晶粒尺寸和碳化物尺寸的影响

Fig.8 Effect of sintering holding time on grain size and carbide size

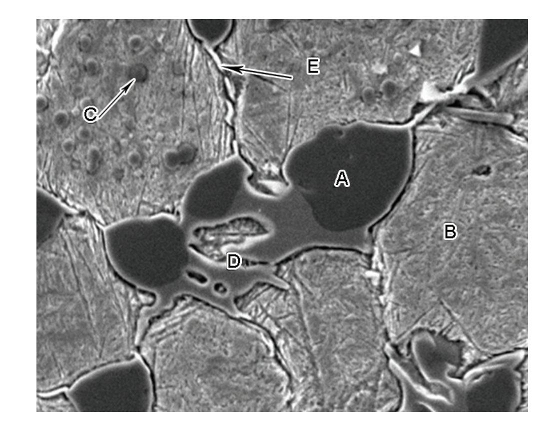


图9 粉末冶金高钒钢的背散射图像

Fig.9 Backscatter image of high vanadium steel prepared by powder metallurgy

弯强度和冲击韧性与烧结温度的关系。由图10可见，烧结温度低于1275℃时，随着烧结温度的提高抗弯强度快速增加，之后强度处于比较稳定的平台区(最高抗弯强度1830.2 MPa)，随后则随着烧结温度的提高而降低。前期抗弯强度的快速提升缘于合金烧结致密度的提高，之后的强度变化与显微组织粗化和碳化钼与碳化铬的析出有关。

冲击韧性随着烧结温度的变化曲线表现出明显的峰值变化特征，当烧结温度为1265℃时冲击韧性达到最大值6.6 J/cm^2。随着烧结温度的提高冲击韧性快速提高仍然得益于烧结密度的提高，之后碳化钼和碳化铬的析出使基体产生割裂，且碳化铬沿晶界逐步构成断续的网络分布，使韧性显著恶化。

以上实验结果表明，烧结温度对致密化和显微组织演变的影响最为关键，保温时间的作用次之。在三类碳化物中，重要的使碳化钼和碳化铬的不利影响。从了制备出高综合性能的高钒钢，优化烧结工艺为：烧结温度1260-1275℃，烧结时间1-2 h。

表 1 微区成分能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of micro zone (atom fraction, %)

Test point of EDS	C	V	Cr	Mo	Cu	Bal.
A	54.50	40.35	3.01	1.31	--	0.83
B	19.86	1.25	4.79	0.51	1.22	72.37
C	55.75	34.31	4.47	1.65	--	3.82
D	46.92	17.26	14.12	1.54	--	20.15
E	43.92	6.76	17.98	1.21	0.43	29.70

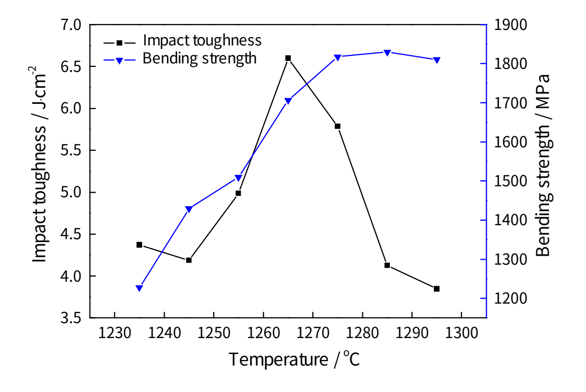


图 10 烧结温度对冲击韧性和抗弯强度的影响

Fig.10 Effect of sintering temperature on impact toughness and bending strength

3 结　论

1. 采用优化的超固相线液相烧结技术可制备出综合力学性能良好的高钒钢, 其相对密度达98%以上, 硬度最高可达HRC68.2, 抗弯强度高于1800 MPa, 冲击韧性高于6 J/cm^2。

2. 烧结高钒钢的基体由针状M和少量残余构成, 在基体上分布着三类碳化物; 其中复合型碳化物, 特别是沿晶界杆状断续分布的碳化铬对合金的强度和冲击韧性有重要的影响。

3. 制备高密度、晶粒细小和碳化物形态与大小适当的高钒钢, 其优化烧结工艺为: 烧结温度1260-1275℃, 保温时间1-2 h。

参 考 文 献

1 K. C. Hwang, S. Lee, C. L. Hui, Effects of alloying elements on microstructure and fracture properties of cast high speed steel rolls part Ⅰ: microstructural analysis, Materials Science & Engineering A, **254**(1), 282(1998)

2 LONG Yue, WEI Shizhong, LIU Yaming, Microstructure and properties of high vanadium high wear-resistant alloy, Mining Machine, **12**, 54(2001)
(龙　锐, 魏世忠, 刘亚民, 高钒高耐磨合金的组织与性能, 矿山机械, **12**, 54(2001))

3 WEI Shizhong, LONG Yue, Development and use of high vanadium high wear-resistant alloy hammer, Cement, **8**, 31(2001)
(魏世忠, 龙　锐, 高钒高耐磨合金锤头的研制与使用, 水泥, **8**, 31 (2001))

4 G. Q. Shao, The preparation of Co WO/WO$_3$ nanocomposite powder, Journal of Wuhan University of Technology, Mater. Sci. Ed., **19**, 1(2004)

5 T. Tanata, H. Takigawa, M. Hashimoto, The application and performance of high-speed-steel (HSS) rolls at hot rolling, 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, Vol. XXXV, 435(1997)

6 M. Hashimoto, T. Kawakami, R. Kurashashi, Characteristics and application of high-speed tool steel(HSS) rolls in hot strip rolling, ISS-AIME, **74**, 55(1995)

7 Y. M. Kuskov, High-alloy high speed steels for rollers, STAL, **1**(4), 43(2004)

8 A. A. Kvnonov, N. S. Salmanov, M. N. Salmanov, Cast high-vanadium high-speed steel, Litejnoe Proizvodstvo, **1**(2), 5(2001)

9 LIU Sha, HUANG Zelan, LIU Gang, Preparing nano-crystalline rare earth doped WC/Co powder by high energy ball milling, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **13**, 1 (2005)

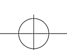
10 HUANG Peiyun, *Principle of Powder Metallurgy* (Beijing, Metallurgical Industry Press, 1982)p.188
(黄培云, *粉末冶金原理*(北京, 冶金工业出版社, 1982)p.188)

11 FAN Jinglian, HUANG Boyun, Densification mechanism of liquid phase sintered tungsten heavy alloy during initial solid stage sintering stage, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **8**(A01), 36 (1998)
(范景莲, 黄伯云, 液相烧结高比重合金早期固相烧结阶段的致密化机理, 中国有色金属学报, **8**(A01), 36(1998))

12 JIA Yuze, YANG Maosheng, ZHOU Xiaolong, Effect of tempering temperature on the evolution of carbide and hardness of high-nitrogen bearing steel, Iron and Steel, **50**(6), 81(2015)
(贾钰泽, 杨卯生, 周晓龙, 回火温度对高氮轴承钢碳化物演变及硬度的影响, 钢铁, **50**(06), 81(2015))

13 FAN Yunying, ZHANG Yingjie, LUO Shaolin, Transformation of electrodeposited Fe-P amorphous coatings during process of heat-treatment, Transactions of Materials and Heat Treatment, **29**(4), 140 (2008)
(范云鹰, 张英杰, 罗少林, 电沉积Fe-P非晶镀层的受热转变, 材料热处理学报, **29**(4), 140(2008))

14 HUANG Yongbing, WANG Yongxin, CHEN Zheng, Phase field



simulation of the second phase particle precipitation at boundaries and its pinning effect, Rare Metal Materials and Engeering, **41**(10), 1751(2012)
(黄勇兵, 王永欣, 陈 铮, 相场法模拟第二相颗粒沿晶析出及其钉扎作用, 稀有金属材料与工程, **41**(10), 1751(2012))

15 WANG Panxin, *Powder Metallurgy* (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2005)p.190
(王盘鑫, 粉末冶金学(北京, 冶金工业出版社, 2005)p.190)

16 Ministry of Metallurgical Industry Iron and Steel Institute, *Steel Handbook* (Beijing, China Industry Press, 1971)p.96
(冶金工业部钢铁研究总院, 合金钢手册(北京, 中国工业出版社, 1971)p.96)

